

Struktur und Dichteveilung der Bindungselektronen von Cumulenen^[**]

Von Hermann Irngartinger und Hans-Ulrich Jäger^[*]

Wir bestimmten bei Raumtemperatur die Strukturen der Cumulene (1) und (2)^[1] und führten zur Ermittlung der Elektronendichtevertteilung im Hexapentaen (1) Tief temperaturmessungen durch^[2]. Die Messungen bei Raumtemperatur (MoK_{α} -Strahlung; Graphitmonochromator; $\sin \Theta/\lambda \leq 0.66$) ergaben für (1) und (2) nach der Verfeinerung mit allen Reflexen R-Werte von 0.067 bzw. 0.064. Die kristallographischen Daten stehen in Tabelle 1. Für das Trien (2) bleibt im Kristall die volle $2/m$ -Molekularsymmetrie erhalten, die unseres Wissens bisher im Festzustand bei keiner organischen Verbindung gefunden wurde. Die gemittelten Bindungslängen und -winkel (Abb. 1) sind auf „rigid body motion“ korrigiert.

Tabelle 1. Kristallographische Konstanten von (1) und (2).

	(1)	(2)
22°C		-165°C
a = 8.444 (1) Å	8.253 (1) Å	a = 14.485 (2) Å
b = 11.536 (2)	11.498 (2)	b = 10.021 (2)
c = 12.040 (2)	11.756 (1)	c = 13.576 (2)
$\beta = 114.91^{\circ}$ (1)	113.94° (1)	
P2 ₁ /c; Z = 2		Cmca; Z = 4
d _{her.} = 1.013	1.056	1.013 g · cm ⁻³

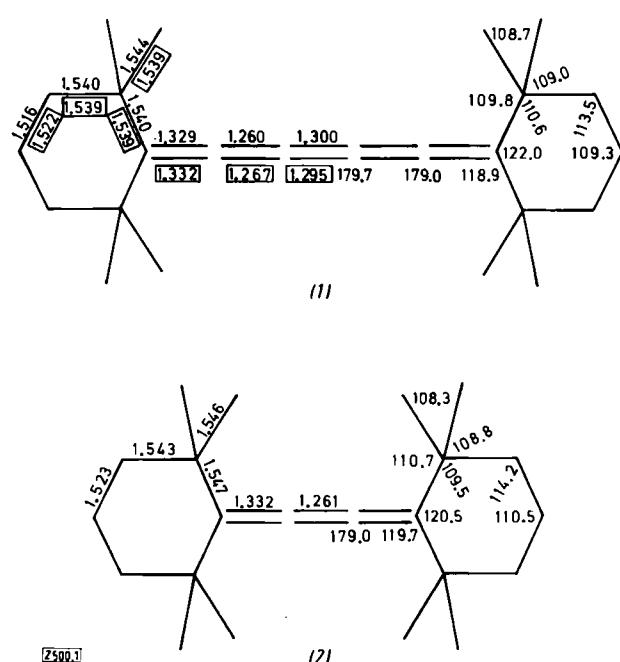


Abb. 1. Gemittelte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von 1,4-Bis(2,2,6,6-tetramethylcyclohexyliden)butatrien (1) und 1,2-Bis(2,2,6,6-tetramethylcyclohexyliden)ethylen (2). Die Tiefen temperaturwerte von (1) sind eingerahmt.

Aus den Bindungswinkeln ist ersichtlich, daß die Cumulensysteme (1) und (2) linear sind. Die terminale C(sp²)-C(sp)-Doppelbindung des Triensystems (2) ist mit 1.332 Å geringfügig kürzer als der Standardwert für eine C(sp²)-C(sp²)-Doppelbindung (1.34 Å). Besonders deutlich ist die zentrale, zwischen zwei sp-hybridisierten Atomen gelegene Doppelbindung in

(2) verkürzt (1.261 Å). Im unsubstituierten Butatrien^[3] und im Tetraphenylbutatrien^[4] wurden ähnliche Unterschiede der Doppelbindungen gefunden. Die terminalen Doppelbindungen im Hexapentaen (1) stimmen mit den entsprechenden Bindungen im Butatrien (2) überein. Die zentrale C(sp)-C(sp)-Doppelbindung ist jedoch mit 1.300 Å länger als die benachbarte Doppelbindung gleicher Art. Im Gegensatz zu theoretischen Berechnungen, die für unsubstituiertes Hexapentaen Bindungslängen von 1.310 (terminal), 1.292, 1.292 Å (zentral) ergaben^[5], zeigen unsere Messungen im Cumulensystem des Hexapentaens (1) eine deutliche Alternanz der Bindungslängen.

Zur Ermittlung der Elektronendichtevertteilung in (1) wurden auf einem computer-gesteuerten Siemens-Diffraktometer mit einem Leybold-Heraeus-Tiefen temperaturzusatz^[6] bei -165°C bis $\sin \Theta/\lambda \leq 1.2$ vier unabhängige Sätze von Reflexen mit insgesamt 28000 Intensitäten erfaßt und anschließend gemittelt. Die Verfeinerung (C anisotrop, H isotrop) wurde nur mit Reflexen hoher Ordnung im Bereich $0.7 \leq \sin \Theta/\lambda \leq 1.2$ durchgeführt und ergab einen R-Wert von 0.04. Mit den daraus gewonnenen Atomkoordinaten und Temperaturfaktoren wurde anhand des Meßdatensatzes bis $\sin \Theta/\lambda = 0.8$ die Differenzdichte berechnet. Die Elektronendichtevertteilung in den Bindungen des Cumulensystems von (1) ist in zwei senkrecht aufeinanderstehenden Schnitten entlang der Cumulenachse in Abbildung 2 dargestellt. Im Schnitt A, der die C-Atome der Substituenten enthält, ist die Bindungselektronendichte der zweiten und vierten Doppelbindung senkrecht zur Bindungsachse stärker elongiert als in den benachbarten Doppelbindungen, während im Schnitt B die Elongation in der ersten, dritten und fünften Doppelbindung am stärksten ist. Theoretische Vorstellungen über die Anordnung der π -Elektronen in den Doppelbindungen kumulierter Systeme sind damit im Einklang.

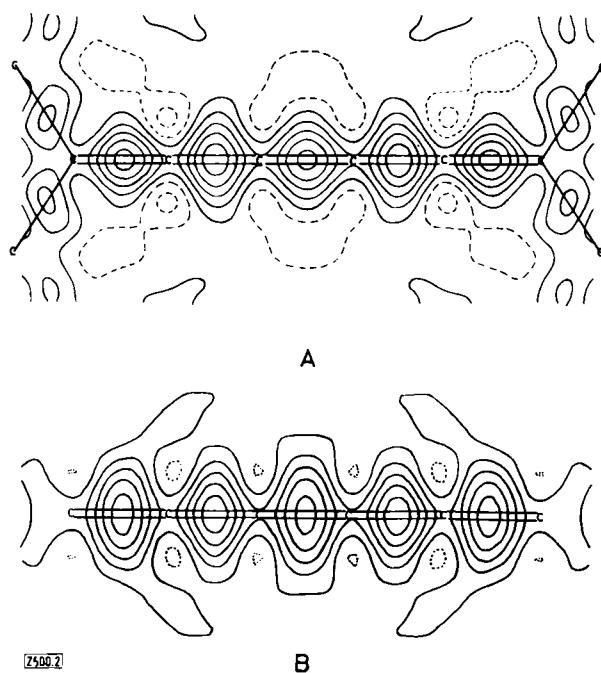


Abb. 2. Dichtevertteilung der Bindungselektronen im Cumulensystem von (1) in einer Ebene A, die die C-Atome 2 und 6 der Cyclohexan-Ringe enthält, und in einer Ebene B, die zu A senkrecht steht. Das Konturintervall beträgt 0.1 e/Å³. Negative Anteile sind gestrichelt gezeichnet.

Eingegangen am 19. Juli 1976 [Z 500]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 6004-33-3 / (2): 6004-34-4.

[1] Synthese: F. Bohlmann u. K. Kieslich, Chem. Ber. 87, 1363 (1954).

[2] Im Rahmen einer Untersuchung über Cumulene, die wir zusammen

[*] Priv.-Doz. Dr. H. Irngartinger und H.-U. Jäger
Organisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

mit L. Leiserowitz, Weizmann Institute of Science, Rehovot (Israel) und F. Nader in unserem Institut unternommen.

- [3] O. Bastiansen u. M. Traetteberg, Tetrahedron 17, 147 (1962).
- [4] Z. Berkovich-Yellin u. L. Leiserowitz, J. Am. Chem. Soc. 97, 5627 (1975).
- [5] R. C. Bingham, M. J. S. Dewar u. D. H. Lo, J. Am. Chem. Soc. 97, 1294 (1975).
- [6] H. Dietrich, Meßtechnik 76, 303 (1968).

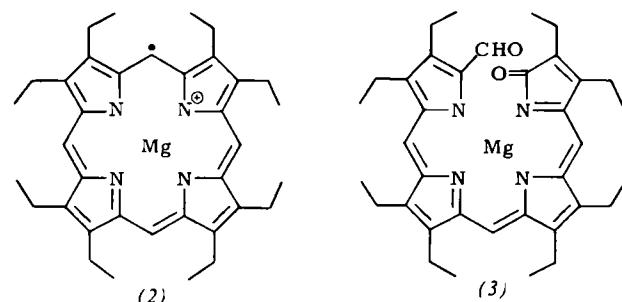
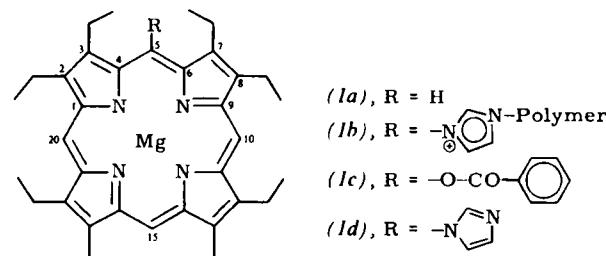
Reaktionen von Magnesiumporphyrinaten in imidazolhaltigen Polymeren

Von S. Besecke, B. Evans, G. H. Barnett, K. M. Smith und J.-H. Fuhrhop^[*]

π -Radikale von Magnesiumporphyrinaten, z.B. vom Protoporphyrin und Chlorophyll a, spielen eine zentrale Rolle bei der Biosynthese der Chlorophylle^[1] und bei der Photosynthese^[2]. Die Chromophore sind dabei in biologischen Systemen an Proteine bzw. Lipoproteine gebunden, die die chemisch sehr reaktiven Radikale in eine hydrophobe Matrix einbetten und damit vor der irreversiblen Zerstörung durch externe Nucleophile, z.B. Wasser, schützen. Wir untersuchten die Reaktionen des Magnesium-octaethylporphyrins (*1a*) (als einfachstes Chlorophyllmodell) in synthetischen Copolymeren aus Styrol und 1-Vinylimidazol (als Modell für hydrophobe, möglicherweise elektronenleitende^[3] Proteinanteile), wobei der Imidazolanteil zwischen 0.1 und 20 Mol-% variiert wurde.

Bestrahlte man (*1a*) in einer festen Matrix aus Polystyrol mit 0.1 % 1-Vinylimidazol oder weniger in Gegenwart von Sauerstoff, so bildete sich rasch in über 80 % Ausbeute das schon früher charakterisierte Formylbiliverdin (*3*)^[4], d.h. das Magnesiumporphyrin lagerte an der Peripherie molekularen Sauerstoff an. Wählte man hingegen unter sonst gleichen Bedingungen ein Copolymer mit 20 % Imidazolgehalt, wurde innerhalb einer Stunde die quantitative Umwandlung von (*1a*) in sein π -Radikalkation (*2*)^[2] beobachtet. Die Anlagerung von Sauerstoff fand nicht statt. Löste man das Polymer-Porphyrin-Gemisch in Benzol und reduzierte mit Triethylamin, so wurde unverändertes Magnesiumporphyrin (*1a*) in über 80 % Ausbeute zurückhalten. Sowohl das Radikal (*2*) als auch das Formylbiliverdin (*3*) waren im festen Polymer monatelang stabil, während sie sich in Lösung innerhalb weniger Stunden quantitativ zersetzen.

Die chemische Oxidation von (*1a*) mit Benzoylperoxid in einer Benzollösung, die das Copolymer mit 20 % Imidazolgehalt enthielt, verlief anders. Zwar bildete sich auch hier zunächst das Radikalkation (*2*), dieses reagierte aber sofort mit dem Polymer unter Bildung neuer kovalenter Bindungen. Schüttelte man die resultierende Lösung mit 10proz. Salzsäure, die 50 % Ethanol enthielt, so wurde das ans Polymer gebundene Magnesiumporphyrin zwar entmetalliert, aber das entstandene Porphyrin-Dikation konnte nicht in die Wasser/Ethanol-Phase überführt werden. Wir erklären dieses Verhalten so, daß das Benzoylperoxid nicht nur das Magnesiumporphyrin (*1a*) zum Radikal (*2*) oxidiert, sondern auch das Imidazol zum Imidazol-Radikal. Beide Radikale reagieren dann miteinander zu (*1b*). Um die aufgrund der spektralen Daten vermutete Bildung von (*1b*) zu belegen, oxidierten wir ein



Gemisch von (*1a*) und Imidazol in Chloroform mit Benzoylperoxid. Neben 20 % 5-Benzoylporphyrin (*1c*) erhielten wir 60 % des erwarteten 5-Imidazolyl-Derivats (*1d*).

Aufgrund dieser Befunde vermuten wir, daß Chlorophyll in biologischen Systemen nicht nur von den Carotinen vor irreversibler Autoxidation geschützt wird, sondern auch von umgebenden Proteinen, und daß im bisher wenig untersuchten biologischen Abbau der Chlorophylle die Anlagerung von Imidazol und ähnlich reaktiven Proteinbestandteilen eine Rolle spielen könnte.

Eingegangen am 6. Juli 1976 [Z 501]

CAS-Registry-Nummern:

(*1a*): 20910-35-4 / (*1c*): 60064-52-0 / (*1d*): 60064-53-1 / (*2*): 34606-97-8 / (*3*): 54000-75-8.

[1] M. T. Cox, T. T.何华思, A. H. Jackson u. G. W. Kenner, J. Chem. Soc. Perkin I 1974, 512.

[2] J.-H. Fuhrhop, Angew. Chem. 86, 363 (1974); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 13, 321 (1974).

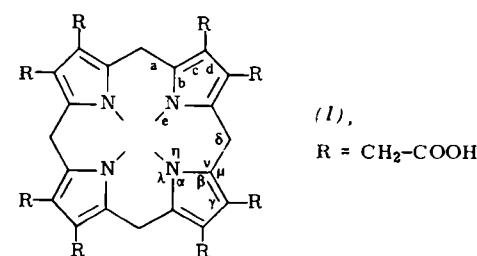
[3] M. E. Winfield, J. Mol. Biol. 12, 600 (1965).

[4] J.-H. Fuhrhop, P. K. W. Wasser, J. Subramanian u. U. Schrader, Justus Liebigs Ann. Chem. 1974, 1450.

Struktur des *N,N',N'',N'''-Tetramethyl-2,3,7,8,12,13,17,18-octakis(carboxymethyl)porphyrinogen-dihydrats*^[**]

Von Gisela Sawitzki und Hans Georg von Schnering^[*]

Franck und Wegner gelang vor kurzem erstmals die Darstellung vollständig *N*-methylierter cyclischer Tetrapyrrole^[1]. An einem Mitglied dieser seit langem gesuchten Stoffklasse^[2],



[*] Dr. G. Sawitzki und Prof. Dr. H. G. v. Schnering Max-Planck-Institut für Festkörperforschung Büsnauer Straße 171, D-7000 Stuttgart 80

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Wir danken Herrn Prof. B. Franck und Herrn Dr. Ch. Wegner für die Überlassung der Kristalle.

[*] Dr. S. Besecke und Dr. J.-H. Fuhrhop [+] Gesellschaft für Biotechnologische Forschung mbH D-3300 Braunschweig-Stöckheim und Institut für Organische Chemie A der Technischen Universität Schleinitzstraße, D-3300 Braunschweig

B. Evans, Dr. G. H. Barnett und Dr. K. M. Smith The Robert Robinson Laboratories University of Liverpool, Department of Organic Chemistry Liverpool L69 3BX (England)

[+] Korrespondenzautor.